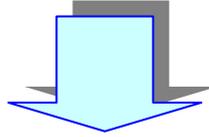


ELETTROLISI



TRASFORMAZIONE DI ENERGIA ELETTRICA IN ENERGIA CHIMICA

L'elettrolisi è una reazione non spontanea ($\Delta G > 0$) di ossidoriduzione provocata dal passaggio di corrente tra due elettrodi immersi in una soluzione e localizzata sulla superficie degli elettrodi stessi.

Il segno degli elettrodi è invertito rispetto a quello visto nel corso dello studio delle pile.

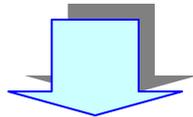
- Al catodo si riduce la specie col maggior potenziale di riduzione (è la più ossidante).
- All'anodo si ossida la specie col minore potenziale di riduzione (è la più riducente).

Es.

Quale delle seguenti reazioni di riduzione avviene più facilmente e qual è l'ordine di scarica?



$\Delta G < 0$ per i primi due mentre $\Delta G > 0$ per la riduzione dello Zn^{2+}



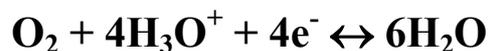
la riduzione di argento e oro avviene più facilmente di quella dello zinco.

SOVRATENSIONE

Spesso per far avvenire l'elettrolisi a velocità apprezzabile è necessario applicare un sovrappiù di tensione (è necessario cioè fornire più energia di quella teoricamente necessaria). Questa tensione supplementare si chiama SOVRATENSIONE (ϵ).

- Il suo valore si esprime in volt.
- Essa si somma al potenziale di ossidazione e si sottrae a quello di riduzione della coppia considerata.

Es. Dato che il potenziale di riduzione della reazione:



è $E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1.229\text{V}$, la tensione di decomposizione dell'acqua riferita all'elettrodo normale a idrogeno dovrebbe essere $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = -E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = -1.229\text{V}$ e l'energia richiesta per tale processo dovrebbe essere $\Delta G = -nF(-1.229)$. Questo è vero se per far avvenire l'ossidazione si usa un elettrodo di platino platinato. Se invece si usa un normale elettrodo di platino, la quantità di energia necessaria per assicurare l'ossidazione dell'acqua è considerevolmente superiore. La sovratensione in questo caso ammonta a 0.60V che si sommano al potenziale di ossidazione così che il potenziale diventa $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = -(1.229+0.60) = 1.83\text{ V}$. Per far

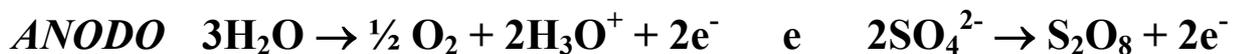
avvenire l'ossidazione dell'acqua su platino è necessaria energia supplementare.

La sovratensione può rendere possibile anche processi elettrochimici diversamente impossibili.

Es. Preparazione elettrolitica di Zinco

Soluzione di $ZnSO_4$ + una piccola quantità di H_2SO_4

Catodo: elettrodo di zinco Anodo: elettrodo di piombo



Al catodo si riduce Zn^{2+} pur avendo il minor potenziale di riduzione a causa della sovratensione di H_2 sull'elettrodo di zinco ($E = 1.2$ V).

All'anodo si ossida l'ossigeno dell'acqua e non lo ione solfato poiché è

$$E^0_{O_2/H_2O} = + 1.23 \text{ V} < E^0_{S_2O_8/SO_4} = + 2.01 \text{ V}.$$

APPLICAZIONI DELL'ELETTROLISI

Argentatura di una forchetta

Al catodo si riduce lo ione Ag^+ depositandosi sull'oggetto da ricoprire. All'anodo la barra di Ag puro manda in soluzione per ossidazione ioni Ag^+ mantenendo costante la concentrazione di Ag^+ in soluzione. L'impiego di un bagno di AgCN migliora l'adesione di Ag all'oggetto. Per depositare elettroliticamente Ni si usa NiSO_4 , per Cr si usa H_2CrO_4 ; per Au e Cd si usano i corrispondenti cianuri.

Raffinazione del rame

Il rame ottenuto dai suoi minerali è puro al 99%. Per raffinazione si ottiene Cu puro al 99.95%. Il fango anodico contiene metalli nobili ridotti allo stato elementare.

La soluzione è costituita da CuSO_4 (10% circa) e H_2SO_4 (5-10% circa)

ANODO

Il rame impuro si ossida e manda in soluzione ioni Cu^{2+} e le altre impurezze di ioni metallici che hanno potenziale di riduzione minore del rame (Fe^{2+} , Zn^{2+}); le impurezze di metalli nobili non si ossidano e formano i fanghi anodici.

CATODO

La specie a più alto potenziale di riduzione è Cu^{2+} e si riduce a Cu^0 .

Elettrolisi di una salamoia

La soluzione acquosa concentrata di NaCl è detta salamoia.

In tale soluzione sono in concorrenza tra loro, da un lato gli ioni Cl^- e OH^- e dall'altro i cationi Na^+ e H_3O^+ . All'anodo (grafite) si libera cloro gassoso e al catodo (acciaio) idrogeno perché gli ioni Na^+ si scaricano assai più difficilmente degli ioni H_3O^+ e restano in soluzione ($E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = -0.828 \text{ V}$; $E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.71 \text{ V}$). Il processo catodico deve essere rappresentato nella seguente forma



e non come $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ considerato che gli ioni H_3O^+ presenti in una soluzione di NaCl neutra sono molto pochi e non giustificerebbero lo sviluppo vivace di idrogeno gassoso che si osserva.



All'anodo si ha l'ossidazione di ioni cloruro a cloro gassoso molecolare invece dell'ossidazione di acqua ad ossigeno molecolare come ci si aspetterebbe dai valori dei potenziali di scarica ($E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = + 1.23 \text{ V}$; $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = + 1.36 \text{ V}$). L'inversione dell'ordine di scarica è dovuto alla sovratensione dell'ossigeno sulla grafite che rende il valore del

potenziale di scarica dell'ossigeno (circa 2 V) maggiore di quello del cloro.

Elettrolisi di sali fusi

Metalli quali Na e Mg a causa dei loro potenziali di riduzione particolarmente negativi, non possono venire preparati elettrolizzando soluzioni acquose, ma mediante elettrolisi dei loro sali o dei loro ossidi allo stato fuso.

Na

Per elettrolisi di un fuso costituito da NaCl (circa 40%) e CaCl₂ (circa 60%) a 600°C:

CATODO (acciaio) : $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$

ANODO (grafite) : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

LEGGI DI FARADAY

PRIMA LEGGE

La massa di sostanza ridotta al catodo oppure ossidata all'anodo di una cella elettrolitica è proporzionale alla quantità di carica elettrica Q , espressa in coulomb, che è passata attraverso la cella.

$$m = kQ$$

Sapendo che $Q = it$, ne risulta che la quantità di sostanza ridotta oppure ossidata agli elettrodi è proporzionale al prodotto dell'intensità di corrente elettrica i (espressa in Ampere) che ha attraversato la cella, per il tempo t (espresso in secondi) di durata dell'elettrolisi.

$$Q = it$$

SECONDA LEGGE

Per una stessa quantità di corrente, le quantità di sostanze formate o decomposte agli elettrodi sono proporzionali ai rispettivi pesi equivalenti.

$$\text{grammi} : \text{carica} = \text{PE} : 96500\text{C}$$

dove $\text{PE} = \frac{PA}{n}$; n = numero di elettroni scambiati.

$$\frac{\text{grammi}}{\text{PE}} = n. \text{ equivalenti}$$

n. equivalenti : carica = 1 eq : 96500 C

CORROSIONE

CORROSIONE ⇌ **OSSIDAZIONE**

- Chimica
- Elettrochimica

Maggiore è il potenziale di riduzione e minore la probabilità di corrosione (es. Cu, Ag, Au....)

- Passivazione: formazione sulla superficie del metallo di un ossido che protegge (es. Zn/ZnO).

Corrosione galvanica

E' dovuta alla presenza nel metallo di impurezze costituite da metalli con E^0 più alto.

Es. Ferro-Rame

$$E^0_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} = -0.44 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = 0.337 \text{ V}$$

ANODO (Fe) : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$ CORRODE

CATODO (Cu): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Gli elettroni che si liberano vanno al catodo di rame e riducono l'ossigeno dell'aria a ioni OH^- che reagiscono con Fe^{++} per formare $\text{Fe}(\text{OH})_2$ poco solubile. Questo in presenza di ossigeno e acqua dà origine alla RUGGINE $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Protezione dei metalli

- **zincatura del ferro per elettrodeposizione**
- **stagnatura (molti problemi)**